

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221547

(P2003-221547A)

(43) 公開日 平成15年8月8日 (2003.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	4 J 0 3 8
5/44		5/44	A
161/18		161/18	
163/02		163/02	

審査請求 有 請求項の数25 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-312603 (P2002-312603)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成14年10月28日 (2002. 10. 28)	(72) 発明者	西口 滋朗 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-357474 (P2001-357474)	(72) 発明者	神門 孝司 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント 株式会社内
(32) 優先日	平成13年11月22日 (2001. 11. 22)	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 防錆用鋼板の電着塗装性、付着性、防食性及び低温硬化性に優れた塗膜を形成しうるカチオン性塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ当量が180～2500のエポキシ樹脂 (A) にキシレンホルムアルデヒド樹脂 (B) 及びアミノ基含有化合物 (C) を反応させてなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有することを特徴とするカチオン性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ当量が180～2500のエポキシ樹脂(A)に、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)及びアミノ基含有化合物(C)を反応させてなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有することを特徴とするカチオン性塗料組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂(A)が、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるものである請求項1記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項3】 ポリフェノール化合物がビスフェノールAである請求項2記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂(A)が200～2,000の範囲内のエポキシ当量を有するものである請求項1～3のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項5】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)がフェノール性水酸基を有する請求項1～4のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項6】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)がキシレン、ホルムアルデヒド及びフェノール類を酸性触媒の存在下で縮合反応させて得られるものである請求項1～5のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項7】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)がキシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類を酸性触媒の存在下で反応させて得られるものである請求項1～5のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項8】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)が100～50,000の範囲内のフェノール性水酸基当量を有するものである請求項1～7のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項9】 フェノール類がフェノール及びクレゾール類よりなる群から選ばれる請求項6又は7のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項10】 キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)が20～50,000センチポイズ(25℃)の範囲内の粘度を有するものである請求項1～9のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項11】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂(A)に、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)及びアミノ基含有化合物(C)を同時に反応させることにより得られたものである請求項1～10のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項12】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂(A)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)及びアミノ基含有化合物(C)の合計固形分重量を基準にして、エポキシ樹脂(A)を50～90重量%、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)を5～45重量%及びアミノ基含有化合物(C)を5～25重量%の割合で反応させてなるもので

ある請求項1～11のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項13】 エポキシ樹脂(A)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)、アミノ基含有化合物(C)、及びさらに複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラク톤を付加して得られるポリオール化合物(D)を反応させてなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有する請求項1～12のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

10 【請求項14】 複数の活性水素基を含有する化合物における活性水素基がアルコール性水酸基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基よりなる群から選ばれる請求項13に記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項15】 複数の活性水素基を含有する化合物が、低分子量ポリオール、線状又は分枝状のポリエーテルポリオール、線状又は分枝状のポリエステルポリオール、第1級及び/又は第2級アミノ基と水酸基とを併有するヒドロキシアミノ化合物よりなる群から選ばれる請求項13又は14に記載のカチオン性塗料組成物。

20 【請求項16】 カプロラク톤がε-カプロラクトンである請求項13～15のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項17】 複数の活性水素基を含有する化合物に対するカプロラク톤の付加モル量が、該活性水素基1当量あたり1～30モルの範囲内にある請求項13～16のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

30 【請求項18】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が、エポキシ(A)に、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)、アミノ基含有化合物(C)、及びポリオール化合物(D)を同時に反応させることにより得られたものである請求項13～17のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項19】 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂(A)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)、アミノ基含有化合物(C)、及びポリオール化合物(D)の合計固形分重量を基準にして、エポキシ樹脂(A)を50～85重量%、液状キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)を5～45重量%、アミノ基含有化合物(C)を5～25重量%、及びポリオール化合物(D)を1～20重量%の割合で反応させてなるものである請求項13～18のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項20】 ポリイソシアネート化合物をブロック剤によりブロックしてなるブロックポリイソシアネート架橋剤をさらに含有する請求項1～19のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項21】 ブロックポリイソシアネート架橋剤が、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量76～150のジオール(1)及び分子量106～500のカルボキシル基含有ジオール(2)を含有する活性

水素含有成分と、ポリイソシアネート化合物とを反応させてなるブロックポリイソシアネート架橋剤である請求項20に記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項22】 防錆剤としてビスマス化合物をさらに含有する請求項1～21のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物。

【請求項23】 請求項1～22のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物を含んでなるカチオン電着浴。

【請求項24】 請求項1～23のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物を用いることを特徴とするカチオン電着塗装方法。

【請求項25】 請求項1～24のいずれかに記載のカチオン性塗料組成物を用いて塗装された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカチオン性塗料組成物に関し、さらに詳しくは、防食性、防錆鋼板に対する電着塗装適性に優れた硬化塗膜を形成し得るカチオン性電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】カチオン性塗料組成物は、主に電着塗料として自動車下塗り用を始め幅広い用途に使用されており、従来から種々の特性を有するものが開発されている。例えば、カチオン性電着塗料組成物としては、基体樹脂の可溶化基としてアミノ基及び／または第4級アンモニウム塩基を含有するエポキシ樹脂をポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルなどの可塑剤で内部可塑化してなる変性エポキシ樹脂をビヒクル成分として使用し、さらに、防錆顔料、例えば、クロム酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸ストロンチウムなどの鉛化合物やクロム化合物を配合してなる、防食性に優れたかつ防錆用鋼板に対する電着塗装適性や密着性が改良された塗料組成物が提案されている。

【0003】しかし近年、公害問題の点から、鉛化合物やクロム化合物のような有害性のある化合物の使用は制限されており、そのような有害性化合物を配合しなくても塗膜の防食性を向上させることのできる技術の開発が望まれている。

【0004】他方、可塑剤で内部可塑化されたエポキシ樹脂は、塗膜の防食性を低下させる傾向があるため、基体樹脂として可塑変性剤を含有しないエポキシ樹脂を使用することにより防食性を向上させることが考えられるが、その場合、防錆用鋼板に対する電着塗装適性が低下するという問題がある。

【0005】このような問題を解決するため、エポキシ樹脂の可塑剤として、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール等のポリオール樹脂；ポリブタジエン、ポリエチレン等のポリオレフィン等の重合体を添加するなどの方法が提案されているが、これらの材料

はエポキシ樹脂との相溶性が十分でなく、防錆鋼板に対する電着塗装適性などの向上にはあまり効果がないばかりか、多量に添加すると塗膜の防食性が低下するなどの問題がある。

【0006】本発明の目的は、鉛化合物やクロム化合物のような有害な化合物を用いることなく、防食性及び防錆鋼板に対する電着塗装適性の両者が共に優れた塗膜を形成し得る、エポキシ樹脂をベースとするカチオン性塗料組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、今回、カチオン性塗料組成物におけるビヒクル成分として、エポキシ樹脂に、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物を反応させてなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂を使用することにより、上記の目的を達成することができると見出し本発明を完成するに至った。

【0008】かくして、本発明は、エポキシ当量が180～2500のエポキシ樹脂(A)に、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)及びアミノ基含有化合物(C)を反応させてなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有することを特徴とするカチオン性塗料組成物を提供するものである。以下、本発明のカチオン性塗料組成物についてさらに詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】エポキシ樹脂(A)

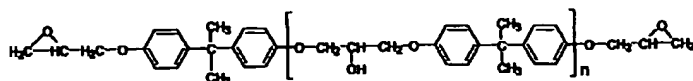
本発明の塗料組成物においてビヒクル成分として使用される変性エポキシ樹脂の製造において出発材料として用いられるエポキシ樹脂としては、塗膜の防食性等の観点から、特に、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリン、例えば、エピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂が好適である。

【0010】該エポキシ樹脂の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-アロパン(ビスフェノールA)、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-アロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン(ビスフェノールS)、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。

【0011】また、ポリフェノール化合物とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂としては、中でも、ビスフェノールAから誘導される下記式

【0012】

【化1】



ここでn=0~8

【0013】で示されるものが好適である。

【0014】エポキシ樹脂(A)は、一般に180~2,500、好ましくは200~2,000、さらに好ましくは400~1,500の範囲内のエポキシ当量を有することができ、また、一般に少なくとも200、特に400~4,000、さらに特に800~2,500の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。

【0015】かかるエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)からエピコート828EL、同左1002、同左1004、同左1007なる商品名で販売されているものが挙げられる。

キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)

本発明において、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)は、好ましくはエポキシ基と反応することが可能なフェノール性水酸基を有し、上記エポキシ樹脂(A)の可塑化(変性)に役立つものであり、例えば、キシレン、ホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類を酸性触媒の存在下に縮合反応させることにより製造することができる。

【0016】上記のホルムアルデヒドとしては、工業的に入手容易なホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドを発生する化合物などを例示することができる。なお、本明細書において、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の重合体を用いる場合、その配合量の規定は、ホルムアルデヒド1分子を基準に規定するものとする。

【0017】さらに、上記のフェノール類には2個又は3個の反応サイトを持つ1個もしくは2個のフェノール性化合物が包含され、具体的には、例えばフェノール、クレゾール類(ο-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール)、パラ-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールアプロパン、ビスフェノールメタン、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノ、パラ-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、パラ-フェニルフェノール等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上の組合わせて用いることができる。この中で特に、フェノール、クレゾール類が好適である。

【0018】以上に述べたキシレン、ホルムアルデヒド、及び場合によりフェノール類の縮合反応に使用される酸性触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等が挙げられるが、一般的には、特に硫酸が好適である。その使用量は、通常、ホルムアルデヒド水溶液中の水により希釈されるので、水溶液中の濃度として10~50重量%の範囲内とすること*50

*ができる。

【0019】縮合反応は、例えば、反応系に存在するキシレン、フェノール類、水、ホルマリン等が還流する温度、通常、約80~約100℃の温度に加熱することにより行うことができ、通常、2~6時間程度で終了させることができる。

【0020】上記の条件下に、キシレンとホルムアルデヒド、及び場合により且つ好ましくはさらにフェノール類を酸性触媒の存在下で加熱反応させることによって、キシレンホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。また、キシレンホルムアルデヒド樹脂は、予め製造されたキシレンホルムアルデヒド樹脂をフェノール類と酸性触媒の存在下で反応させることによっても得ることができる。

【0021】かくして得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂は、フェノール性水酸基を有していることが好ましく、一般に、20~50,000センチボイズ(25℃)、好ましくは30~15,000センチボイズ(25℃)の範囲内の粘度を有することができ、そして一般に100~50,000、特に200~10,000の範囲内のフェノール性水酸基当量を有していることが好ましい。

アミノ基含有化合物(C)

本発明において、前記エポキシ樹脂(A)に反応せしめられるアミノ基含有化合物(C)は、エポキシ樹脂基体にアミノ基を導入して、該エポキシ樹脂をカチオン化するためのカチオン性付与成分であり、エポキシ基と反応する活性水素を少なくとも1個含有するものが用いられる。

【0022】そのような目的で使用されるアミノ基含有化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなどのモノー、もしくはジアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、トリ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、モノメチルアミノエタノール、モノエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアルキレンポリアミン及びこれらのポリアミンのケチミン化物；エチレンジアミン、プロピレンジアミン

などのアルキレンイミン；ピペラジン、モルホリン、ピラジンなどの環状アミンなどが挙げられる。

キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂：本発明の塗料組成物においてビヒクルとして使用されるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、前記のエポキシ樹脂（A）に、キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）及びアミノ基含有化合物（C）をそれ自体既知の方法で反応させることにより製造することができる。エポキシ樹脂（A）に対するキシレンホルムアルデヒド樹脂（B）及びアミノ基含有化合物（C）の反応は任意の順序で行うことができるが、一般には、エポキシ樹脂（A）に対して、キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）及びアミノ基含有化合物（C）を同時に反応させるのが好適である。

【0023】上記の付加反応は、通常、適当な溶媒中で、約80～約170℃、好ましくは約90～約150℃の温度で1～6時間程度、好ましくは1～5時間程度行うことができる。上記の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0024】上記の付加反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、塗料組成物の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂（A）、キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）及びアミノ基含有化合物（C）の3成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。

【0025】エポキシ樹脂（A）：一般に50～90重量%、好ましくは50～85重量%、さらに好ましくは53～83重量%、

キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）：一般に5～45重量%、好ましくは6～43重量%、さらに好ましくは6～40重量%、

アミノ基含有化合物（C）：一般に5～25重量%、好ましくは6～20重量%、さらに好ましくは6～18重量%。

【0026】本発明によれば、また、エポキシ樹脂（A）、キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）及びアミノ基含有化合物（C）に加えてさらに、複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラクトンを付加して得られるポリオール化合物（D）を反応させてなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として使用することもできる。

【0027】ポリオール化合物（D）
本発明において、ポリオール化合物（D）は、上記エポ

キシ樹脂（A）の可塑化（変性）のために使用されるものであり、複数の活性水素基を含有する化合物（a）にカプロラクトン（b）を付加することにより製造される。

【0028】活性水素基は少なくとも1個の活性水素を含有する原子団を意味し、例えば、アルコール性水酸基、第1級アミノ基、第2級アミノ基などが包含される。しかし、かかる活性水素基を1分子中に複数個含有する化合物（a）としては、例えば、（i）低分子量ポリオール、（ii）線状又は分枝状のポリエーテルポリオール、（iii）線状又は分枝状のポリエステルポリオール、（iv）第1級アミノ基及び／又は第2級アミノ基を含有するアミノ化合物、或いは第1級アミノ基及び／又は第2級アミノ基と水酸基とを併有するヒドロキシアミン化合物などが挙げられる。これらの活性水素基含有化合物（a）は、一般に62～5,000、好ましくは62～4,000、さらに好ましくは62～1,500の範囲内の数平均分子量を有することができる。また、活性水素基含有化合物（a）は、1分子あたり、平均して、少なくとも2個かつ30個未満、特に2～10個の活性水素基を含有するものが好適である。

【0029】上記の低分子量ポリオール（i）は、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を含有する化合物であり、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメチロール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールAなどのジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのトリオール類；ペンタエリスリトール、α-メチルグルコキッドなどのテトラオール類；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどのヘキソール類；シュクロースなどのオクトール類等が挙げられる。

【0030】上記の線状又は分枝状のポリエーテルポリオール（ii）は、通常62～10,000、好ましくは62～2,000の範囲内の数平均分子量を有することができ、具体的には、例えば、アルキレンオキサイド（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフランなど）の開環付加反応によって製造される、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（エチレン・プロピレン）グリコール、ビスフェノールAエチレングリコールエーテル、ビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテルなどが挙げられる。

【0031】上記の線状または分岐状のポリエステルポリオール（iii）は、通常200～10,000、好ましくは200～3,000の範囲内の数平均分子量を

有することができ、具体的には、例えば、有機ジカルボン酸又はその無水物と有機ジオールとの、有機ジオール過剰の条件下での重縮合反応によって得られるものが挙げられる。ここで使用される有機ジカルボン酸としては、炭素数2~44、特に4~36の脂肪酸系、脂環式又は芳香族系ジカルボン酸、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、ヘキサクロロヘプタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸などが挙げられる。また、これらジカルボン酸に加えて、3個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸の無水物や不飽和脂肪酸の付加物などを少量併用することができる。

【0032】また、有機ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコールや、ジメチロールシクロヘキサンなどが挙げられ、これらは場合により、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのポリオールの少量と併用してもよい。

【0033】上記の1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を含有するアミン化合物、或いは第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基と水酸基を併有するアミン化合物(i v)としては、例えば、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミンなどのアルカノールアミン類；1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサノン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン類；キシリレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアルキレンポリアミン類；さらに、ピペラジンやこれらのポリアミン類から誘導される、ポリアミド、ポリアミドアミン、エポキシ化合物とのアミンアダクト、ケチミン、アルジミンなどのその他のアミン化合物を挙げることができる。

【0034】以上に述べた複数の活性水素基を含有する化合物(a)のうち、上記(i)、(ii)及び(i v)の化合物、特に、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ

コール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコール、ビスフェノールAエチレングリコールエーテル、ビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテル、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン及びトリエチレントトラミンよりなる群から選ばれるものが好適である。

【0035】他方、複数の活性水素基を含有する化合物(a)に付加しうるカプロラクトン(b)としては、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどが挙げられ、特に ϵ -カプロラクトンが好適である。

【0036】上記の複数の活性水素基を含有する化合物(a)とカプロラクトン(b)の付加反応はそれ自体既知の方法で行うことができる。具体的には、例えば、テトラブトキシチタン、テトラプロボキシチタン等のチタン化合物；オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物；塩化第1錫などの金属化合物のような触媒の存在下に、複数の活性水素基を含有する化合物(a)とカプロラクトン(b)とを約100~約250℃の温度で約1~約15時間加熱することにより行うことができる。

【0037】上記触媒は、一般に、複数の活性水素基を含有する化合物(a)とカプロラクトン(b)との合計量に基づいて0.5~1,000ppmの量で使用する。また、カプロラクトン(b)は、複数の活性水素基を含有する化合物(a)の活性水素基1当量あたり(すなわち、活性水素1個あたり)、一般に1~30モル、好ましくは1~20モル、さらに好ましくは1~15モルの範囲内で使用することができる。

【0038】かくして得られるポリオール化合物(D)は、複数の活性水素基を有する化合物(a)に基づく高い可塑性性能と、(ポリ)カプロラクトンに基づくエポキシ樹脂に対する高い相溶性と、末端水素基による高い反応性とを兼備しており、塗料用のエポキシ樹脂の可塑化剤として極めて有用である。

【0039】ポリオール化合物(D)は、一般に、カプロラクトン(b)に由来する単位を合計で20~95重量%、好ましくは25~90重量%の範囲内で含有することができる。また、一般に300~10,000、好ましくは400~5,000の範囲内の数平均分子量を有することができる。

【0040】上記のポリオール化合物(D)を追加の反応成分として用いるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂の製造は、前記の場合と同様にして行うことができ、一般には、エポキシ樹脂(A)に、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)、アミノ基含有化合物(C)及びポリオール化合物(D)を同時に反

10

20

30

40

50

応させるのが好適である。

【0041】上記の反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、塗料組成物の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂（A）、キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）、アミノ基含有化合物（C）及びポリオール化合物（D）の4成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。

【0042】エポキシ樹脂（A）：一般に50～85重量%、好ましくは50～80重量%、さらに好ましくは55～75重量%、

キシレンホルムアルデヒド樹脂（B）：一般に5～45重量%、好ましくは6～40重量%、さらに好ましくは7～35重量%、

アミノ基含有化合物（C）：一般に5～25重量%、好ましくは6～20重量%、さらに好ましくは7～20重量%、

ポリオール化合物（D）：一般に1～20重量%、好ましくは2～15重量%、さらに好ましくは2～13重量%。

カチオン性塗料組成物：本発明により提供されるカチオン性塗料組成物は、上記の如くして製造されるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクルとして含有するものであり、水性塗料、特に電着塗料において好適に使用される。

【0043】本発明に従うキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、例えば、ブロックポリイソシアネート、メラミン樹脂などの架橋剤、特にブロックポリイソシアネート架橋剤と組合わせて使用することにより、熱硬化性のカチオン性塗料組成物を調製することができる。

【0044】上記のブロックポリイソシアネート架橋剤は、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤とのほぼ化学理論量での付加反応生成物である。ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（通常「MDI」と呼ばれる）、クルードMDI、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のポリイソシアネート化合物；これらのポリイソシアネート化合物の環化重合体、イソシアネートビュレット体；これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールアポパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることで

きる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0045】一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温において安定であるが、塗膜の焼付け温度（通常約100～約200℃）に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。

【0046】このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-ト-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。これらのブロック剤はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0047】これらのブロック剤の他に、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量76～150のジオール（1）及び分子量106～500のカルボキシル基含有ジオール（2）をブロック剤として用いることもできる。上記のジオール（1）は、反応性の異なる2個の水酸基、例えば、1級水酸基と2級水酸基、1級水酸基と3級水酸基、2級水酸基と3級水酸基との組み合わせの2個の水酸基を有し且つ76～150の分子量を有するものであり、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-4,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオールなどの反応性の異なる2個の水酸基を有するジオール類等を挙げることができる。なかでもプロピレングリコールがブロック化ポリイソシアネートの反応性、加熱減量の低減、塗料の貯蔵安定性などの観点から好適である。これらのジオール（1）は、通常、反応性の高いほうの水酸基からイソシアネート基と反応しイソシアネート基をブロック化する。

【0048】上記のカルボキシル基含有ジオール（2）には、分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールが包含され、分子中にカルボキシル基を有することによって、低温解離性が向上し低温での硬化性を向上させることができ、特に、硬化触媒として有機錫化合物を

使用した場合に、低温での硬化性を大きく向上させることができる。カルボキシル基含有ジオール(2)としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸、グリセリン酸等を挙げることができる。

【0049】本発明のカチオン性塗料組成物におけるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート架橋剤との配合割合は、これら両成分の合計固形分重量を基準にして、キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂は一般に50~85重量%、好ましくは55~80重量%、さらに好ましくは55~78重量%、そしてブロックポリイソシアネート架橋剤は一般に15~55重量%、好ましくは20~45重量%、さらに好ましくは22~45重量%の範囲内とすることができる。

【0050】上記のキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂及びブロックポリイソシアネート架橋剤を含有する本発明のカチオン性塗料組成物は、例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂及びブロックポリイソシアネート架橋剤を十分に混合した後、通常水性媒体中において、水溶性有機カルボン酸で中和して該エポキシ樹脂を水溶化ないし水分散化することにより調製することができる。中和のための有機カルボン酸としては、特に、酢酸、ギ酸又はこれらの混合物が好適であり、これらの酸の使用により、形成される塗料組成物の仕上がり性、つきまわり性、低温硬化性、塗料の安定性が向上する。

【0051】本発明の塗料組成物には、防錆剤としてビスマス化合物を含有せしめることができる。配合しうるビスマス化合物の種類には特に制限はなく、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどの無機ビスマス化合物が挙げられる。特に、これらの中でも水酸化ビスマスが好ましい。

【0052】また、ビスマス化合物として、2種以上の有機酸と上記の如きビスマス化合物とを反応させることによって製造され且つ該有機酸の少なくとも1種が脂肪族ヒドロキシカルボン酸である有機酸ビスマス塩を使用することもできる。

【0053】該有機酸ビスマス塩の製造に用いうる有機酸としては、例えば、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、ジヒドロキシコハク酸、トリヒドロキシコハク酸、メチルマロン酸、安息香酸、クエン酸などが挙げられる。

【0054】上記の無機ビスマス化合物及び有機酸ビスマス塩はそれぞれ単独で使用するができ又は2種以上併用してもよい。

【0055】本発明の塗料組成物におけるこれらのビス

マス化合物の含有量は厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料中の樹脂固形分100重量部あたりのビスマス含有量が0~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲内となるようにするのが適当である。

【0056】本発明のカチオン性塗料組成物は、さらに、場合により、硬化触媒として錫化合物を含有することができる。該錫化合物としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどのジアルキル錫の脂肪族または芳香族カルボン酸塩等を挙げることができる。このうち低温硬化性の点からジアルキル錫芳香族カルボン酸塩などが好適である。

【0057】本発明の塗料組成物におけるこれらの錫化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料中の樹脂固形分100重量部あたりの錫含有量が0.01~8.0重量部、好ましくは0.05~5.0重量部の範囲内になるようにするのが好適である。

【0058】本発明のカチオン性塗料組成物には、さらに必要に応じて、キシレン樹脂、アクリル樹脂などの改質用樹脂；着色顔料、体質顔料、防錆顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。

【0059】本発明のカチオン性塗料組成物は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固形分濃度が約5~40重量%、好ましくは15~25重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5~9.0の範囲内に調整した本発明の電着塗料組成物からなる電着浴を、通常、浴温15~35℃に調整し、負荷電圧100~400Vの条件で行うことができる。

【0060】本発明の塗料組成物を用いて形成される電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて10~40μm、特に15~35μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に約120~約200℃、好ましくは約140~約180℃の範囲内の温度が適しており、焼き付け時間は5~60分程度、好ましくは10~30分程度とすることができる。

【0061】本発明のカチオン性塗料組成物は、カチオン電着塗料として好適に使用されるが、それに限られず、溶剤型塗料として静電塗装、ロール塗装等の方法で塗装するための防食用プライマーとして使用することもできる。また、本発明の塗料組成物は、架橋剤としてポリイソシアネート化合物やメラミン樹脂を使用する2液

型常乾塗料や接着剤として使用することもできる。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、カチオン性塗料組成物中に、エポキシ樹脂(A)、キシレンホルムアルデヒド樹脂(B)及びアミノ基含有化合物(C)を反応させるなるキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂をビヒクル成分として含有せしめることにより、防食性、付着性、防錆鋼板の電着塗装適性及び塗料安定性に優れたカチオン性塗料組成物を得ることができる。

【0063】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明は何ら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」である。

【0064】

【実施例】製造例1 キシレンホルムアルデヒド樹脂1の製造

温度計、還流冷却器及び攪拌機を備えた内容積2リットルのセパラブルフラスコに50%ホルマリン240g、フェノール55g、98%工業用硫酸101g及びメタキシレン212gを仕込み、84~88℃で4時間反応させる。反応終了後、静置して樹脂相と硫酸水相とを分離した後、樹脂相を3回水洗し、20~30mmHg/120~130℃の条件で20分間未反応メタキシレンをストリップングして、粘度1050センチポイズ(25℃)のフェノール変性されたキシレンホルムアルデヒド樹脂240gを得た。

製造例2 キシレンホルムアルデヒド樹脂2の製造

製造例1において、フェノール55gの代わりにオークレゾール55gを用いる以外、製造例1と同様にして、オークレゾール変性されたキシレンホルムアルデヒド樹脂を得た。

製造例3 キシレンホルムアルデヒド樹脂3の製造

製造例1において、フェノール55gの代りにノニルフェノール55gを用いる以外、製造例1と同様にして、ノニルフェノール変性されたキシレンホルムアルデヒド樹脂を得た。

製造例4 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂No. 1の製造

フラスコに、エピコート828EL(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名、エポキシ樹脂、エポキシ当量190、分子量350)1000g、ビスフェノールA400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。

【0065】次に、製造例1で得たキシレンホルムアルデヒド樹脂1を300g、ジエタノールアミンを140g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65g加え120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブを420g加え、アミン価52、樹脂固形分80%の樹脂

No. 1を得た。

製造例5 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂No. 2の製造

製造例4において、キシレンホルムアルデヒド樹脂1の300gの代わりに、製造例2で得たキシレンホルムアルデヒド樹脂2を300g使用する以外は製造例1と同様の操作を行い、アミン価52、樹脂固形分80%の樹脂No. 2を得た。

製造例6 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂No. 3の製造

製造例4において、キシレンホルムアルデヒド樹脂1の300gの代わりに、製造例3で得たキシレンホルムアルデヒド樹脂3を300g使用する以外は製造例1と同様の操作を行い、アミン価52、樹脂固形分80%の樹脂No. 3を得た。

製造例7 キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂No. 4の製造

PP-400(三洋化成社製、商品名、ポリプロピレングリコール、分子量400)400gにε-カプロラクトン300gを加えて、130℃まで昇温した。その後、テトラブトキシチタン0.01gを加え、170℃に昇温した。この温度を保ちながら経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のε-カプロラクトン量を追跡し、反応率が98%以上になった時点で冷却し、ポリオール化合物を得た。

【0066】次に、別のフラスコにエピコート828EL(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名、エポキシ樹脂、エポキシ当量190、分子量350)1000g、ビスフェノールA400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。次に、製造例1のキシレンホルムアルデヒド樹脂1を200g、ポリオール化合物を100g、ジエタノールアミンを140g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65g加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブを420g加え、アミン価52、樹脂固形分80%の樹脂No. 4を得た。

製造例8 アミノ基含有エポキシ樹脂No. 5の製造
エピコート828EL(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名、エポキシ樹脂)1010gに、ビスフェノールA390g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量800になるまで反応させた。次に、ジエタノールアミン160g及びジエチレントリアミンのケチミン化物65gを加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブ355gを加え、アミン価67、固形分80%の樹脂No. 5を得た。

製造例9 ブロックポリイソシアネート硬化剤No. 1の製造

コスモネートM-200(三井化学株式会社製、商品

名、クルードMDI) 270 gにメチルイソブチルケトン46 gを加え70℃に昇温した。ジエチレングリコールモノエチルエーテル281 gをゆっくり加えた後、90℃に昇温した。この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外線吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、溶剤量を調整し、固形分90%のブロックポリイソシアネート硬化剤No. 1を得た。

製造例10 ブロックポリイソシアネート硬化剤No. 2の製造

反応容器中にコスモネートM-200 270部及びメチルイソブチルケトン25部を加え70℃に昇温した。その中に2, 2-ジメチロールブタン酸15部を徐々に添加し、ついでエチレングリコールモノブチルエーテル118部を滴下して加え、70℃で1時間反応させた後、60℃に冷却し、プロピレングリコール152部を添加した。この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外線吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認し、固形分80%の硬化剤No. 2溶液を得た。

製造例11 ブロックポリイソシアネート硬化剤No. 3の製造

反応容器中にコスモネートM-200 (商品名、三井化学社製、クルードMDI) 270部及びメチルイソブチルケトン4 gを加え70℃に昇温した。その中に2, 2-ジメチロールブタン酸15部を徐々に添加し70℃で1時間反応させた後、60℃に冷却し、プロピレングリコール270部を添加し、この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外線吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認し、固形分75%の硬化剤No. 3溶液を得た。

*

表1

	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19
エマルジョン名	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
樹脂No. 1	87.6 (70)				87.5 (70)	87.5 (70)		
樹脂No. 2		87.5 (70)						
樹脂No. 3			87.5 (70)					
樹脂No. 4				87.5 (70)				
樹脂No. 5							87.5 (70)	73.8 (59)
フェノール変性された キシレンホルムアルデヒド樹脂1								11.0 (11)
ブロック化ポリイソシアネート 硬化剤 No. 1	33.3 (30)	33.3 (30)	33.3 (30)	33.3 (30)			33.3 (30)	33.3 (30)
ブロック化ポリイソシアネート 硬化剤 No. 2					33.3 (30)			
ブロック化ポリイソシアネート 硬化剤 No. 3						33.3 (30)		
ジブチル錫ジベンゾエート	2.5 (1)	2.5 (1)	2.5 (1)	2.5 (1)	2.5 (1)	2.5 (1)	2.5 (1)	2.5 (1)
10%酢酸	15	15	15	15	15	15	15	15
脱イオン水	158.7	158.7	158.7	158.7	158.7	158.7	158.7	161.4
34%エマルジョン	297 (101)	297 (101)	297 (101)	297 (101)	297 (101)	297 (101)	297 (101)	297 (101)

*製造例12 カチオン電着用クリアーエマルジョン

(a)の製造

上記製造例4で得られた樹脂No. 1を87.5 g (樹脂固形分で70 g)、製造例9で得られたブロックポリイソシアネート硬化剤No. 1を33.3 g (樹脂固形分で30 g)、ジブチル錫ジベンゾエート (固形分40%)を2.5 g及び10%酢酸を15 g配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水158.7 gを強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分34%のカチオン電着用クリアーエマルジョン(a)を得た。

製造例13~18 カチオン電着用クリアーエマルジョン(b)~(g)の製造表1に示す成分の組み合わせを用い、製造例12と同様にしてエマルジョン(b)、(c)、(d)、(e)、(f)及び(g)を得た。

製造例19 カチオン電着用クリアーエマルジョン

(h)の製造

製造例8で得られた樹脂No. 5を73.8 g (樹脂固形分で59 g)、製造例9で得られたブロックポリイソシアネート硬化剤No. 1を33.3 g (樹脂固形分で30 g)、製造例1で得られたフェノール変性されたキシレンホルムアルデヒド樹脂を11 g、ジブチル錫ジベンゾエート (固形分40%)を2.5 g、及び10%酢酸を15 g配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水161.4 gを強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分34%のカチオン電着用クリアーエマルジョン(h)を得た。

【0067】表1に、カチオン電着用クリアーエマルジョン(a)~(h)の配合内容を示す。

【0068】

【表1】

【0069】顔料分散ペーストの製造

60%の第4級塩化エポキシ樹脂5.83部、チタン白14.5部、カーボンブラック0.4部、体質顔料7.0部及び水酸化ビスマス2.0部に脱イオン水2.24部を加え、十分に攪拌して、固形分55%の顔料分散ペーストを得た。

実施例及び比較例

実施例1

カチオン電着用クリアーエマルジョン(a)297部に、顔料分散ペースト49.8部及び脱イオン水235.7部を加え、固形分20%のカチオン電着塗料を得た。

実施例2～6及び比較例1～2

実施例1と同様にして、カチオン電着用クリアーエマル*

*ジョン(b)～(h)のそれぞれに顔料分散ペースト及び脱イオン水を、実施例1と同様の配合割合で加え固形分20%のカチオン電着塗料を得た。

塗装試験

上記実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料中に、バルボンド#3020(日本バーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤)で化成処理した0.8×150×70mmの亜鉛メッキ鋼板を浸漬し、これをカソードとして電着塗装を行った(防錆鋼板の塗装電圧:270V)。形成された電着塗膜を、電着熱風乾燥機を用いて焼き付けた。得られた塗装板の性能試験結果を下記表2に示す。

【0070】

【表2】

表2

クリアーエマルジョン		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
塗 膜 性 能	防錆用鋼板電着適性(注1)	○	○	○	○	○	○	△	○
	防食性(注2)	150℃	○	○	○	○	○	×	×
		170℃	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
	耐衝撃性(注3)	150℃	40	40	40	40	50<	50<	10
		170℃	50<	50<	50<	50<	50<	20	40
	耐水2次付着性(注4)	150℃	○	○	○	○	○	△	×
		170℃	○	○	○	○	○	○	○
	低温耐屈曲性(注5)	150℃	○	○	○	○	○	×	×
		170℃	○	○	○	○	○	×	×
	硬化性(注6)	150℃	○	○	○	○	◎	△	×
		170℃	○	○	○	○	◎	○	○

【0071】性能試験は下記の方法に従って実施した。

(注1) 防錆用鋼板電着適性: 亜鉛メッキ鋼板を電着浴のカソードとして浸漬し、電圧270V、浴温度28℃にてカチオン電着塗装し170℃で20分間焼付け硬化を行った後のテストピースについて、10×10cm中のピンホールの数を数える。○はピンホールの発生なし、△は3～5個発生、×は10個以上発生、を示す。

(注2) 防食性: カチオン電着塗料を施し、150℃で20分間、170℃で20分間の2水準で焼き付けることにより得られた各電着塗板に、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これをJIS Z-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって以下の基準で評価した。◎は、錆、フクレの最大幅がカット部より2mm未満(片側)でかつ塗面全体にブリストアの発生がない、○は、錆、フクレの最大幅がカット部より2mm以上、3mm未満(片側)でかつ塗面全体にブリストアの発生がない、△は、錆、フクレの最大幅がカット部より3mm以上、4mm未満(片側)でかつ塗面の一部にブリストアの発生がみられる、×は、錆、フクレの最大幅がカット部より4mm以上、及び/又は塗面全体にブリストアの発生がみられる、ことをそれぞれ示す。

(注3) 耐衝撃性: カチオン電着塗料を施し、150℃※50

※で20分間、170℃で20分間の2水準で焼き付けることにより得られた各試験板を、温度20±1℃、湿度75±2%の恒温恒湿室に24時間置いたのち、デュボン衝撃試験器に規定の大きさの受台と撃心を取り付け、試験板の塗面を上向きにして、その間に挟み、次に500gの重さのおもり撃心の上に落とし、衝撃による塗膜のワレ、ハガレがない最大高さ(cm)を測定した。

(注4) 耐水2次付着性: 亜鉛メッキ鋼板にカチオン電着塗料を施し、150℃で20分間、170℃で20分間の2水準で焼き付けることにより得られた試験板を、さらに、TP-65グレー(関西ペイント社製、商品名、アミノアルキド系中塗り塗料)及びネオアミラック6000(関西ペイント社製、商品名、アミノアルキド系上塗り塗料)を順次塗装し、焼き付け硬化させた塗板を用い、40℃の温水に10日間浸漬した。そのうち2mm角のゴバン目カットを入れセロテープ(登録商標)剥離試験を行い、塗膜の残存割合(残存個数/100)を評価する。○は、100/100、△は、90～99/100、×は、89以下/100、をそれぞれ示す。

(注5) 低温耐屈曲性: 150℃で20分間、170℃で20分間の2水準で焼き付けることにより得られたカチオン電着塗膜試験板を、温度 マイナス20±1℃、湿度75±2%の恒温、恒湿室に24時間置いたのち、

21

1～2秒で180℃折り曲げを行う。折り曲げ部分の表裏両面共に異常のない場合を○とし、少なくともどちらかに一方にワレ、ハガレ等の異常のある場合を×とした。

(注6) 硬化性: 150℃で20分間、温度170℃で20分間の2水準で焼き付けることにより得られたカチオン電着塗板の塗面を、アセトンをしみこませた4枚重ねのガーゼで、圧力0.392MPa(約4kgf/cm²)

22

m²)で約3～約4cmの長さを約20往復こすった時の塗面外観を目視で観察し以下の基準で評価した。

【0072】◎は、30往復にて塗面に傷が認められない、○は、20往復にて塗面に傷が認められない、△は、20往復にて塗面に傷が認められるが素地はみえない、×は、20往復にて塗膜が溶解し素地がみえる、ことをそれぞれ示す。

フロントページの続き

(72)発明者 御堂河内 奨
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント 株式会社内

(72)発明者 富永 章
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント 株式会社内

(72)発明者 嶋崎 昭彦
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント 株式会社内

(72)発明者 飯島 英基
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント 株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DA101 DB001 DB061 DB461